

Purification of sewage or other substances laden with harmful organic matter and detergent or clarifying agent also useful laundry and cleaning surfaces involve introduction of photosensitizer releasing singlet oxygen when stimulated

Patent number: DE10253334
Publication date: 2004-06-09
Inventor: UPHOFF CHRISTIAN (DE)
Applicant: GEORG FRITZMEIER GMBH & CO KG (DE)
Classification:
- **International:** **C02F1/72; C02F3/34; C02F1/72; C02F3/34; (IPC1-7):**
C02F3/34; C02F3/02
- **European:** C02F1/72; C02F3/34A
Application number: DE20021053334 20021114
Priority number(s): DE20021053334 20021114

Report a data error here

Abstract of DE10253334

Purifying sewage or other substances laden with harmful organic matter (I), comprising selective introduction of photosensitizers (II) in cells of (I), stimulation of (II) with light in a wavelength range stimulating release of singlet oxygen from (II), and destruction or disintegration of the (I) cells by the singlet oxygen or other radicals, is new. An Independent claim is also included for detergent or clarifying agent, especially for carrying out this process, which contains an acid-treated microbiotic mixed culture, preferably containing microorganisms that release photosensitizer, and a basic carrier material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 53 334 A1** 2004.06.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 53 334.2**

(22) Anmeldetag: **14.11.2002**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2004**

(51) Int Cl.7: **C02F 3/34**
C02F 3/02

(71) Anmelder:
**Georg Fritzmeier- GmbH & Co.KG, 85655
Großhelfendorf, DE**

(74) Vertreter:
**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 80336 München**

(72) Erfinder:
Uphoff, Christian, 83229 Aschau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Reinigen von Abwasser**

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern oder anderen, organische Schadstoffe enthaltenden Fluiden, bei dem Photosensibilisatoren in den Zellen der Schadstoffe eingelagert und mit Licht im bevorzugten absorbierten Wellenlängenbereich bestrahlt werden. Die Photosensibilisatoren werden durch das Licht aktiviert und dabei reaktive Substanzen, wie Singulett-Sauerstoff, freigesetzt. Diese reaktiven Substanzen bauen durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge die Zellen der organischen Schadstoffe ab.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Abwasser oder anderen, organische Verschmutzungen erhaltenden Fluiden gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

[0002] Die biologische Abwasserreinigung gewinnt zunehmende Bedeutung. In der DE 10149447 A1 wird ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser vorgestellt, bei dem eine Mischung von Mikroorganismen zugegeben wird, die einen Anteil von Licht emittierenden Organismen und einen Anteil von photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen enthält, die durch das von den erstgenannten Mikroorganismen emittierte Licht angeregt werden und die organischen Bestandteile umsetzen.

[0003] Es zeigte sich, dass eine derartige Mischung gut geeignet ist, um organische Bestandteile von Abwasser oder sonstige industrielle Rückstände, wie beispielsweise in einem Fettabscheider von industriellen Kläranlagen abzubauen, bei bestimmten Betriebsbedingungen jedoch verbesserungsfähig erscheint.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Effektivität eines Verfahrens zur Reinigung von Abwasser oder sonstigen, organische Bestandteile enthaltenden Fluiden mittels Mikroorganismen weiter zu verbessern.

[0005] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0006] Erfindungsgemäß werden zunächst in den Zellen der organischen Bestandteile Photosensibilisatoren eingelagert, die derart angereicherten organischen Bestandteile mit Licht einer Wellenlänge beaufschlagt, die im Absorptionsbereich des eingesetzten Photosensibilisators liegt. Durch diese Lichteinwirkung wird der Photosensibilisator aktiviert und infolge von ablaufenden photochemischen Reaktionen sowie Energieübertragungsprozessen Singulett-Sauerstoff und sonstige reaktive Substanzen, wie beispielsweise Radikale als angeregter Zustand des Photosensibilisators gebildet. Diese in den Zellen freigesetzten reaktiven Substanzen bauen durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge die Zellen der unerwünschten Bestandteile des Fluids ab.

[0007] Erste Vorversuche ergaben, dass sich mit einem derartigen photodynamischen verfahren die Effektivität der Abwasseraufbereitung mittels Mikroorganismen weiter verbessern lässt.

[0008] Bei einer bevorzugten Variante der Erfindung werden die Photosensibilisatoren durch Zugabe von Mikroorganismen eingebracht, die Licht in einem vorbestimmten Wellenlängenbereich absorbieren und bei Anregung mit Licht Photosensibilisatoren freisetzen. D.h., bei dieser Variante erfolgt vor der Anregung der Photosensibilisatoren mittels Bestrahlung zur Bildung der Radikale eine erste Beaufschlagung der Mischung mit Licht, um die Photosensibilisatoren zu erzeugen und in die Zellen einzubringen.

[0009] Als geeignete Mikroorganismen zur Erzeugung

von Photosensibilisatoren kommen beispielsweise das Bakteriochlorophyll, das Monascus Purpurus (Pigment 3658), das Limicola-Nadson (Zellfarbstoff 2145) oder das Pseudomonas Fluorescens oder sonstige Photosensibilisatoren produzierende Mikroorganismen in Frage.

[0010] Bei der Verwendung eines Bakteriochlorophylls kommt es dann zu einer Chlorophyll-A-Reaktion, wobei bei einer Anregung im Wellenlängenbereich 354 nm bis 450 nm Licht im Wellenlängenbereich von 684 nm absorbiert wird. Durch die bakterielle Freisetzung von Aminolävulinsäure wird Protoporphyrin IX freigesetzt, das selektiv von den Zellen der organischen Bestandteile aufgenommen und gespeichert wird.

[0011] Die Effektivität der Abwasserreinigung lässt sich weiterhin erhöhen, wenn die Mischung lichtemittierende Organismen enthält, die durch die Lichtemission photosynthetisch arbeitende Mikroorganismen anregen und zusätzlich die organischen Bestandteile abbauen. Eine derartige Mikroorganismenmischung ist in der eingangs genannten DE 10149447 A1 offenbart, die zum Inhalt der vorliegenden Anmeldung zu zählen ist.

[0012] Sonstige vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Unteransprüche.

[0013] Im folgenden wird ein konkretes Ausführungsbeispiel näher erläutert.

[0014] Zur Reinigung von beispielsweise kommunalem oder industriellem Abwasser wird eine Mikroorganismenmischung zugegeben, deren Grundzusammensetzung in der DE 10149447 A1 beschrieben ist.

[0015] Die mikrobiotische Mischkultur (mikrobiologische Zusammensetzung) enthält bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel einen Anteil an photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen, einen Anteil an Leuchtbakterien oder ähnlich wirkenden lichtemittierenden Mikroorganismen, die in einer breitbandigen biologischen Lösung gelöst sind.

[0016] Das Wechselspiel zwischen den photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen und den Leuchtbakterien führt dazu, dass die photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen durch die Leuchtbakterien zur Photosynthese angeregt werden. Die Mikroorganismen betreiben die Photosynthese mit Schwefelwasserstoff und Wasser als Edukt und setzen Schwefel bzw. Sauerstoff frei. Ferner können sie Stickstoff sowie Phosphat binden und organische sowie anorganische Materie abbauen.

[0017] Bevorzugt werden in der erfindungsgemäßen mikrobiologischen Zusammensetzung photosynthetisch arbeitende Mikroorganismen verwendet, die fakultativ phototroph sind. Phototroph fakultativ bedeutet, dass die Mikroorganismen sowohl unter anaeroben Bedingungen im Licht als auch unter aeroben Bedingungen im Dunklen wachsen können.

[0018] Zu den Photosynthesebakterien gehören gramnegative aerobe stabförmige und kreisförmige Bakterien sowie grampositive kreisförmige Bakterien. Diese können Endosporen aufweisen oder ohne

Sporen vorhanden sein. Dazu zählen beispielsweise auch grampositive Aktinomyzeten und verwandte Bakterien.

[0019] In diesem Zusammenhang können auch stickstoffbindende Organismen genannt werden. Dazu gehören beispielsweise Algen, wie *Anabena* *Nostoc* in Symbiose mit *Azola*. Des weiteren können Aktinomyzeten, z.B. *Frankia* in Symbiose mit Erlen und Bakterien, wie *Rhizobium* in Symbiose mit Leguminosen, erwähnt werden.

[0020] Außerdem können auch aerobe Algen, Azotobacter, methanoxidierende Bakterien und Schwefelbakterien verwendet werden. Dazu zählen auch grüne Schwefelbakterien und braun-grüne Photosynthesebakterien. Hier können auch nicht violette Schwefelbakterien und violette Schwefelbakterien genannt werden.

[0021] Es ist bevorzugt, dass in der erfindungsgemäßen mikrobiologischen Zusammensetzung als fakultativ phototrophe Mikroorganismen, Prochlorophyten, Cyanobakterien, grüne Schwefelbakterien, Purpurbakterien, Chloroflexus-ähnliche Formen und Heliobakterium und Heliobacillus-ähnliche Formen enthalten sind. Die vorgenannten fakultativ phototrophen Mikroorganismen können auch als Mischungen aus zwei oder mehr davon vorliegen. In einer ganz besonderen Ausführungsform liegen alle sechs genannten Mikroorganismen als Mischung vor.

[0022] Das Licht, das die Photosynthese antreibt, stammt von den Leuchtbakterien, die als zweite essentielle Komponente in der mikrobiologischen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten sind. Diese Leuchtbakterien besitzen eine Leuchtkraft, d.h. sie sind in der Lage, Lichtquanten auszusenden. Es handelt sich hierbei um ein System, das enzymatisch abläuft. Als Beispiel kann hier das Luciferin-Luciferase-System genannt werden.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform sind in der erfindungsgemäßen Mischung als Leuchtbakterien *Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio fischeri*, *Vibrio harveyi*, *Pseudomonas lucifera* oder *Beneckea* enthalten. Es ist auch möglich, eine Mischung aus mindestens zwei daraus zu wählen.

[0024] Zur Optimierung der erfindungsgemäßen mikrobiologischen Zusammensetzung können weitere Bestandteile darin enthalten sein. Vorzugsweise sind solche Nebenbestandteile Pflanzenextrakte, Enzyme, Spurenelemente, Polysaccharide, Alginderivate, andere Mikroorganismen wie oben. Die Nebenbestandteile können einzeln oder in Kombination in der erfindungsgemäßen mikrobiologischen Zusammensetzung vorliegen. Die Pflanzenextrakte können beispielsweise Spitzwegerich enthalten.

[0025] Als Nährlösung für die erfindungsgemäße mikrobiologische Zusammensetzung wird im allgemeinen eine Lösung verwendet, die dazu beiträgt, dass die darin enthaltenen Bestandteile, insbesondere die Mikroorganismen, ohne weiteres darin leben können. Dabei kommt es insbesondere darauf an, dass die Wechselwirkung der Photosynthesebakteri-

en und der Leuchtbakterien vollständig zum Tragen kommt. Es hat sich erwiesen, dass eine biologische Nährlösung mit Melasse, insbesondere Rohrzucker-melasse oder Zuckerrübenmelasse als Hauptbestandteil geeignet ist.

[0026] Die photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen und die Leuchtbakterien liegen in der erfindungsgemäßen mikrobiologischen Zusammensetzung normalerweise in einem Verhältnis von 1 : 10 bis 1 : 500 vor. Ein bevorzugtes Verhältnis ist 1 : 100.

[0027] Zur Stabilisierung und Lagerung können die vorbeschriebenen Komponenten homogenisiert werden, so daß als erstes Zwischenprodukt eine mikrobiotische Kultur vorliegt, deren Anteile in Abhängigkeit vom zu behandelnden Abwasser eingestellt werden.

[0028] In einem sich anschließenden Verfahrensschritt wird das Gemisch tiefgeköhlt und gegebenenfalls im Vakuum gefriergetrocknet, so daß das Lösungsmittel, im vorliegenden Fall beispielsweise Wasserbestandteile im gefrorenen Zustand verdampft (Sublimationstrocknung) werden. Eine derartige Dehydratisierung ist ein weit verbreitetes Verfahren zur schonenden Trocknung und Konservierung empfindlicher Güter. Die Trocknungsparameter werden so eingestellt, daß keine Schädigung der Mikroorganismen erfolgt. Bei Vorversuchen zeigte es sich, daß eine Abkühlungsrate mit mehr als 30°C pro Minute, vorzugsweise etwa 40°C pro Minute oder schneller optimal ist, um einer Schädigung der Mikroorganismen vorzubeugen.

[0029] Durch diesen Trocknungsschritt werden die die Zellen der Mikroorganismen umgebenden extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) dehydratisiert, so daß die schleimige EPS-Schicht eingedickt wird und eine Schutzschicht bildet, die während des Gefriervorganges die Mikroorganismen schützt.

[0030] Wesentlich für den erfindungsgemäßen Prozeß ist, dass die Mischung noch Anteile enthält, die bei Anregung mit Licht Photosensibilisatoren freisetzen, die ihrerseits bei Anregung mit Licht in dem vorzugsweise absorbierten Wellenlängenbereich durch photochemische Reaktionen und Energieübertragungsprozesse Singulett-Sauerstoff und sonstige Radikale freisetzen, über die die Zellen der Schadstoffe aufgebrochen und zerstört werden.

[0031] Als geeignet hat sich zum Beispiel das Bakteriochlorophyll erwiesen, bei dem es durch Anregung mit Licht im Wellenlängenbereich bei 354 nm bis 450 nm zur Chlorophyll-A-Reaktion kommt, mit einer starken Absorption bei 684 nm. Dabei wird der Photosensibilisator Protoporphyrin IX (PpIX) produziert.

[0032] Der Farbstoff Protoporphyrin IX (PpIX) reichert sich durch die bakterielle Freisetzung von Aminolävulin säure in Zellen der organischen Bestandteile an. Diese Photosensibilisatoren (PpIX) werden dabei selektiv von Zellen aufgenommen und gespeichert.

[0033] Nach Anregung von PpIX mit kurzen Laser-

pulsen (beispielsweise 3 ns) geeigneter Wellenlänge (z.B. 505 nm bis 515 nm oder 633 nm) wird ein Teil des Anregungslichtes als Fluoreszenzlicht wieder abgestrahlt. Dieses Fluoreszenzlicht klingt nach der Anregung wesentlich langsamer ab als das anderer, gleichzeitig angeregter abwassereigener Farbstoffe. Daher können durch die verzögerte Aufnahme von Fluoreszenzbildern oder – spektren mit einer intensivierten CCD-Kamera Zellschädigungen sowie insbesondere auch Zellvernichtung anhand des nahezu untergrundfreien Porphyrinsignals besser erkannt werden, so dass eine Analyse des Reinigungsprozesses möglich ist.

[0034] Schadstoffe im Abwasser, wie Schwermetalle und Benzol werden ebenfalls durch den Ablauf des Porphyrinsignals angezeigt.

[0035] Die Photosensibilisatoren werden durch die Lichteinwirkung im bevorzugt absorbierten Wellenlängenbereich aktiviert und infolge der photodynamischen Effekte durch Elektronentransfer kommt es dann zur eingangs beschriebenen Bildung von Singulett-Sauerstoff und Radikalen innerhalb der Zellen, die dann durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge aufgebrochen und beschädigt werden. Die Zerstörung der Zellen kann auf zwei Arten geschehen:

- durch Nekrose, wobei die Zellen lysiert werden
- durch Apoptose, eine Art aktiven Zellen-"Selbstmord"

[0036] Die photodynamische Behandlung kann je nach Behandlungsprotokoll beide Arten von Zelltot bewirken. Die beim Aufbruch der Zellen freigesetzten Proteine und Nährstoffe gelangen in den Bio-Kreislauf und steigern die Effektivität des Verfahrens zusätzlich.

[0037] Es zeigte sich bei Vorversuchen, dass neben dem reaktiven Sauerstoff beim Abbau der Zellen auch Wasserstoff freigesetzt wird. Dieser Wasserstoff kann beispielsweise durch eine aus der Brennstoffzellentechnik bekannte anorganisch modifizierte, protonenleitende Hybridmembran abgegriffen und in Energie umgesetzt werden.

[0038] Die Anregung der Photosensibilisatoren erfolgt vorzugsweise durch monochromatisches Laserlicht mit der Wellenlänge, in der die Photosensibilisatoren bevorzugt Licht absorbieren. Der Laser wird gepulst, wobei vergleichsweise kurze Laserpulse (3 ns) verwendet werden. Die Anregung der Mikroorganismen zur Produktion von Photosensibilisatoren (beispielsweise Chlorophyll-A-Reaktion) kann durch Bestrahlung mit herkömmlichen Licht im Wellenlängenbereich zwischen 354 nm bis 450 nm erfolgen.

[0039] Mit einfachen Worten gesagt, enthält das neuartige Abwasseraufbereitungsverfahren folgende Grundschritte:

- systematische und lokale Zugabe eines Photosensibilisators (Farbstoffs) und Anlagerung dieses Farbstoffes in den Zellen der abzubauenen organischen Bestandteile;
- Bestrahlung der Photosensibilisatoren mit Laser

oder Lampenlicht

- Erzeugung reaktiver Substanzen (Radikale, Singulett-Sauerstoff)
- Oxidations- und Reduktionsvorgänge innerhalb der Zelle und
- biologische Zellschädigung, evtl. Zelltot.

[0040] Die Quantifizierung der phototoxischen Wirkung der Photosensibilisatoren im angeregten Zustand kann über Fluoreszenzmessungen mittels eines Fluoreszenzspektrophotometers und einer CCD-Camera gekoppelt an ein Invert-Fluoreszenz-Mikroskop durchgeführt werden. Wobei über die Fluoreszenz des Photosensibilisators bei Bestrahlung mit Licht dessen Verteilung in der organischen Substanz detektiert werden kann. Bei diesen Fluoreszenzmessungen nimmt bei Bestrahlung mit einem kurzwelligen Anregungslicht im Bereich von etwa 633 bis 635 nm das den Photosensibilisator enthaltene organische Material eine intensiv rote Farbe an.

[0041] Offenbart ist ein Verfahren zur Reinigung von Abwassern oder anderen, organische Schadstoffe enthaltenden Fluiden, bei dem Photosensibilisatoren in den Zellen der Schadstoffe eingelagert und mit Licht im bevorzugten absorbierten Wellenlängenbereich bestrahlt werden. Die Photosensibilisatoren werden durch das Licht aktiviert und dabei reaktive Substanzen, wie Singulett-Sauerstoff freigesetzt. Diese reaktiven Substanzen bauen durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge die Zellen der organischen Schadstoffe ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Abwasser oder anderen organische Schadstoffe enthaltende Fluiden mit den Schritten:

- selektive Einlagerung von Photosensibilisatoren in Zellen der organischen Schadstoffe;
- Anregung der in den Zellen eingelagerten Photosensibilisatoren mit Licht in einem Wellenlängenbereich in dem der Photosensibilisator zur Freisetzung von Singulett-Sauerstoff angeregt wird;
- Zerstörung oder Aufschluß der Zellen der organischen Schadstoffe durch den Singulett-Sauerstoff oder sonstige Radikale.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, wobei die Einlagerung von Photosensibilisatoren mittels Zugabe von Mikroorganismen erfolgt, die den Photosensibilisator bei Bestrahlung mit Licht in einem bevorzugt absorbierten Wellenlängenbereich freisetzen.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, wobei die Mischung Bakteriochlorophyll, Monascus Purpureus (Pigmente 3658), Limicola-Nadson (Zellfarbstoff 2145) oder Pseudomonasfluoreszenz enthalten.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden

Patentansprüche, wobei die Mischung an Mikroorganismen einen Anteil an lichtemittierenden Mikroorganismen und einen Anteil an photosynthetisch arbeitenden Mikroorganismen enthält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei die Anregung der Photosensibilisatoren durch Bestrahlung mit monochromatischem Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge, vorzugsweise im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 650 nm erfolgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen